

Pour l'obtenir à l'état liquide, on attaque dans un ballon du cuivre par de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le tube de dégagement avec un tube condensateur plongé dans un mélange de glace pilée et de sel marin.

On voit se condenser bientôt un liquide incolore et très-mobile qui est l'acide sulfureux. Ce corps doit être conservé dans des tubes de verre fermés aux deux bouts.

Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau. — La dissolution d'acide sulfureux est souvent employée dans les laboratoires comme réactif. On l'obtient en faisant rendre le gaz sulfureux dans de l'eau distillée que l'on a purgée d'air par l'ébullition. L'acide sulfureux passe d'abord dans un premier flacon laveur qui retient l'acide sulfurique entraîné par le dégagement du gaz, qui se fait toujours rapidement, et se dissout ensuite dans les autres flacons (voyez la fig. 46, p. 149).

La dissolution d'acide sulfureux, étant altérée par l'oxygène de l'air, doit être mise dans un flacon qu'elle remplit entièrement.

Toutefois, la dissolution d'acide sulfureux contient presque toujours une petite quantité d'acide sulfurique, et même, d'après M. Jacquelin, des traces d'acide hyposulfurique.

Usages. — L'acide sulfureux est employé dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le blanchiment de la soie, de la laine, etc., et pour enlever les taches de fruits ou de vin sur les vêtements. Introduit dans les tonneaux, il prévient la fermentation du vin et des boissons alcooliques.

Il sert aussi, en médecine, dans le traitement des maladies de la peau.

ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique occupe un rang des plus importants parmi les produits employés dans l'industrie.

Cet acide peut être étudié sous plusieurs états différents :

Acide sulfurique anhydre.....	= SO ³ .
Acide de Nordhausen.....	= (SO ³) ₂ .HO.
Acide monohydraté du commerce.	= SO ³ .HO.
Autres hydrates.....	{ = SO ³ .2HO. = SO ³ .3HO.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. SO³.

Equiv. = 500 ou 40.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire et se présente en houppes blanches et soyeuses comme

l'amiant. On peut le comprimer entre les doigts sans qu'il les brûle. Sa densité, d'après M. Bussy, est 1,97. Il entre en fusion à 20°, et se volatilise à une température qui ne dépasse point 30°. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique anhydre étant très-rapproché de son point de fusion, il arrive quelquefois qu'en chauffant rapidement l'acide sulfurique pour le faire fondre, on le fait passer aussitôt à l'état de vapeur ; il peut se produire alors une sorte de détonation.

(*) La densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre est 2,773. (M. Mitscherlich.)

(*) L'acide sulfurique anhydre a la propriété de dissoudre le soufre, et produit alors des composés qui, selon la proportion de soufre, peuvent être bruns, verts ou bleus.

Soumis à l'influence d'une chaleur rouge, l'acide sulfurique anhydre se décompose en acide sulfureux et en oxygène.

L'acide sulfurique anhydre possède une grande affinité pour l'eau ; mis en contact avec ce liquide, il s'hydrate en faisant entendre un bruit semblable à celui que produit le fer rouge plongé dans l'eau. C'est à cause de cette grande affinité pour l'eau qu'il brûle et noircit la plupart des matières organiques. Exposé à l'air, il répand des vapeurs blanches très-épaisses, et attire rapidement l'humidité.

(*) L'acide sulfurique anhydre est formé, en centièmes, de :

Soufre.....	=	40,00
Oxygène.....	=	60,00
		100,00

Préparation de l'acide sulfurique anhydre. — On peut,

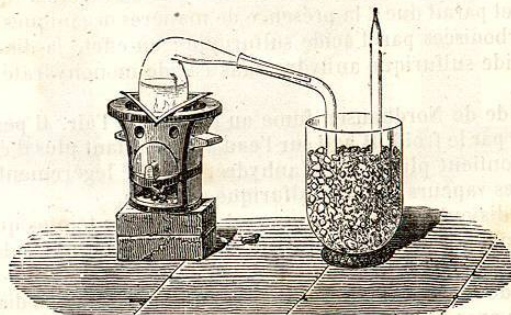


Fig. 60.

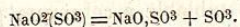
comme on l'a vu précédemment, préparer l'acide sulfurique

anhydre en faisant passer, sur de la mousse de platine légèrement chauffée, un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène ; mais on obtient ordinairement l'acide sulfurique anhydre en distillant, à une température de 150 à 200°, l'acide de Nordhausen, qui peut donner ainsi le quart de son poids d'acide sulfurique anhydre (fig. 61).

Le récipient doit être maintenu à une température qui ne dépasse pas 10° ; il faut éviter, dans l'appareil de distillation, l'emploi des bouchons et du lut, qui seraient détruits par les vapeurs acides.

On peut aussi préparer l'acide sulfurique anhydre en distillant l'acide sulfurique ordinaire sur de l'acide phosphorique anhydre. (M. Barreswil.)

L'acide sulfurique anhydre se forme encore dans la distillation du bisulfate de potasse ou de quelques sulfates anhydres qui sont décomposables à une température peu élevée.



ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN $(\text{SO}^3)^2, \text{HO}$.

On peut considérer l'acide de Nordhausen comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté, ou comme une combinaison de deux équivalents d'acide anhydre avec un seul équivalent d'eau.

Propriétés. — L'acide de Nordhausen est liquide, ordinairement coloré en brun ; cette couleur est étrangère à sa constitution et paraît due à la présence de matières organiques qui ont été carbonisées par l'acide sulfurique : en effet, la dissolution de l'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté est incolore.

L'acide de Nordhausen fume au contact de l'air. Il peut cristalliser par le froid. Il agit sur l'eau avec d'autant plus d'énergie, qu'il contient plus d'acide anhydre. Chauffé légèrement, il dégage des vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

(*) Il dissout le soufre en prenant les diverses teintes que nous avons indiquées en parlant de la dissolution du soufre dans l'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique de Nordhausen a la propriété de dissoudre l'indigo avec beaucoup plus de facilité que l'acide sulfurique ordinaire : aussi, dans la teinture en bleu, l'emploie-t-on de préférence pour dissoudre cette matière colorante. Il a, de plus, sur l'acide sulfurique ordinaire, l'avantage de ne contenir jamais

d'acide azotique, qui agit sur l'indigo et le détruit rapidement en le transformant en une substance jaune.

Préparation. — On prépare l'acide de Nordhausen en distillant du sulfate de protoxyde de fer, qui a pour formule $\text{FeO}, \text{SO}^3, 7\text{HO}$. Ce sel est d'abord desséché et décomposé ensuite par la distillation au rouge dans des cornues de terre réfractaire disposées sur plusieurs rangs dans un même fourneau et communiquant avec

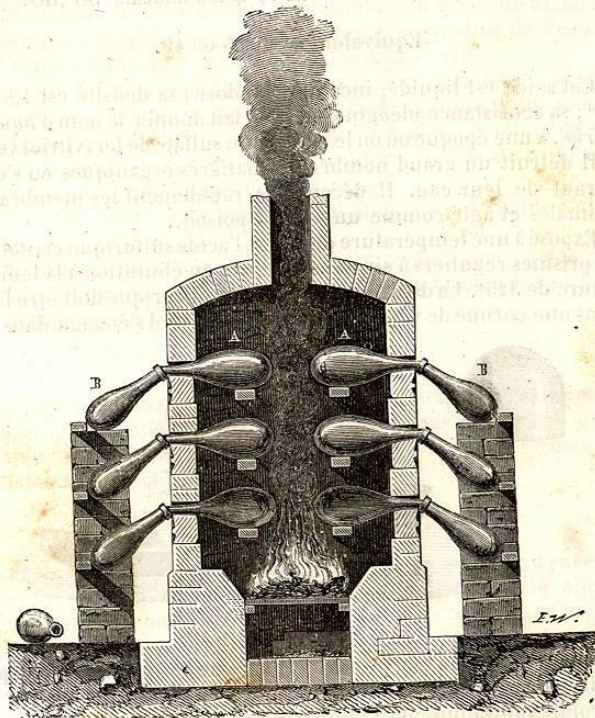
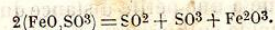


Fig. 61.

des récipients dont la forme est à peu près la même que celle des cornues (fig. 62).

La formule suivante représente la réaction :



Si le sulfate de fer était entièrement sec, il devrait donc donner

de l'acide sulfurique anhydre; mais, comme il retient toujours une certaine quantité d'eau, cette eau se retrouve dans les produits de la distillation. Le résidu de cette opération est du peroxyde de fer Fe^2O^3 (*colcothar*, rouge d'Angleterre).

L'acide de Nordhausen renferme en moyenne deux parties d'acide ordinaire pour une partie d'acide anhydre.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE OU ACIDE ANGLAIS. SO^3, HO .

Équivalent = 612,5 ou 49.

Cet acide est liquide, incolore, inodore; sa densité est 1,842 à 20°; sa consistance oléagineuse lui a fait donner le nom d'*huile de vitriol*, à une époque où on le retirait du sulfate de fer (vitriol vert).

Il détruit un grand nombre de matières organiques en s'emparant de leur eau. Il décompose rapidement les membranes animales et agit comme un violent poison.

Exposé à une température de -34° , l'acide sulfurique cristallise en prismes réguliers à six pans; il entre en ébullition à la température de 325° . La distillation de l'acide sulfurique doit être faite dans une cornue de verre *c* (fig. 63), dont le col s'engage dans un

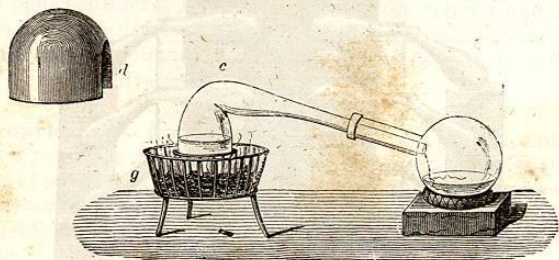


Fig. 62.

réceptif *b* qui ne porte pas de bouchon et qu'on ne doit pas tenir plongé dans l'eau froide; le contact de l'air extérieur le refroidit suffisamment. Cette distillation est dangereuse à cause des soubresauts qui l'accompagnent presque toujours, et qui peuvent briser la cornue. Gay-Lussac a proposé d'éviter les soubresauts en mettant dans l'acide des fils de platine qui régularisent l'ébullition.

Toutefois, il vaut mieux opérer la distillation en chauffant latéralement la cornue à une petite distance du niveau de l'acide.

Pour rectifier l'acide sulfurique avec facilité, M. Lemercier a proposé l'emploi d'une grille *g* représentée figure 63, qui permet

de chauffer latéralement et d'une manière égale la cornue qui contient l'acide sulfurique; le capuchon de tôle *d* sert à régulariser la chaleur et préserve la cornue des courants d'air froid.

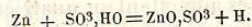
Les vapeurs d'acide sulfurique sont décomposées par une chaleur rouge et donnent naissance à de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'oxygène.

Les métalloïdes exercent peu d'action sur l'acide sulfurique: le charbon le transforme cependant en acide sulfureux en passant lui-même à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Le soufre, chauffé avec l'acide sulfurique, produit de l'eau et de l'acide sulfureux: $\text{S} + 2(\text{SO}^3, \text{HO}) = 3\text{SO}^2 + 2\text{HO}$.

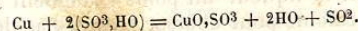
L'acide sulfurique, exposé à l'air, prend une teinte brune, due à la présence de quelques poussières organiques qui se sont carbonisées; on décolore cet acide en le faisant chauffer légèrement; le charbon disparaît, et il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, qui se dégagent.

Un grand nombre de métaux sont attaqués par l'acide sulfurique.

Quelques-uns, comme le zinc, mis en contact avec l'acide sulfurique très-étendu, décomposent l'eau pour former des sulfates en dégageant de l'hydrogène:



D'autres métaux, comme le plomb, le cuivre, le mercure et l'argent, décomposent l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur et le transforment en acide sulfureux, pour former des sulfates avec l'acide non décomposé:



Action de l'eau sur l'acide sulfurique monohydraté. —

L'acide sulfurique monohydraté possède une grande affinité pour l'eau. On constate cette affinité soit directement, en mêlant l'acide avec l'eau, soit en faisant réagir l'acide sulfurique sur des matières organiques.

Lorsqu'on plonge du bois dans l'acide sulfurique monohydraté, on le voit noircir aussitôt; une partie de l'hydrogène et de l'oxygène de la matière organique se combinent pour former de l'eau. On avait cru pendant longtemps que le corps noir qui se forme à la surface du bois plongé dans l'acide sulfurique concentré était du charbon; il est démontré aujourd'hui que cette substance contient, il est vrai, moins d'oxygène et d'hydrogène que le bois, mais n'est pas du charbon.

L'acide sulfurique, exposé à l'air humide, augmente considérablement de volume et absorbe jusqu'à 15 fois son poids d'eau;

l'acide sulfurique, mêlé avec l'eau, produit une élévation de température qui peut quelquefois dépasser 100°. La chaleur produite atteint son maximum quand on mélange 500 grammes d'acide sulfurique avec 150 grammes d'eau.

L'acide sulfurique, mélangé avec de la neige, donne de la chaleur ou du froid, selon les proportions d'acide et de neige employées. L'acide, en se combinant avec l'eau, dégage de la chaleur; la neige, au contraire, en absorbe pour passer à l'état liquide. Suivant que l'un ou l'autre de ces deux effets est prédominant, il y a élévation ou abaissement de température. Ainsi, 4 parties d'acide sulfurique et une partie de neige produisent de la chaleur, et 4 parties de neige et 1 partie d'acide donnent du froid.

(*) Lorsqu'on mélange l'acide sulfurique avec l'eau, on reconnaît qu'après le refroidissement de la liqueur le volume du mélange est moindre que la somme des volumes occupés par les deux liquides pris isolément. La contraction maximum est de 3 pour 100 du volume primitif: il se forme, dans ce cas, des hydratés à proportions définies, ayant pour formule $\text{SO}^3, 2\text{HO} - \text{SO}^3, 3\text{HO}$, qui présentent peu de stabilité. Le premier de ces deux hydratés peut être obtenu cristallisé, en refroidissant un mélange d'un équivalent d'eau et d'un équivalent d'acide monohydraté.

Plusieurs chimistes admettent un quatrième hydrate $2\text{SO}^3, \text{HO}$, qui composerait la majeure partie de l'acide de Nordhausen.

(*) **Composition.** — On détermine la composition de l'acide sulfurique en soumettant un poids connu de soufre à l'action de l'acide azotique bouillant, qui le transforme en acide sulfurique. On ajoute dans la liqueur un poids également connu d'oxyde de plomb; on calcine pour chasser l'excès d'acide azotique, et il reste un mélange de sulfate de plomb, qui est un sel anhydre, et d'oxyde de plomb, qui a dû être employé en excès.

La différence entre le poids de ce mélange et celui du soufre et de l'oxyde de plomb donne la quantité d'oxygène qui s'est combinée avec le soufre pour former l'acide sulfurique.

On trouve ainsi que 100 parties d'acide sulfurique supposé anhydre sont formées de :

40,00 soufre;
60,00 oxygène.

100,00

Ce qui correspond à :

200,00 = 1 équivalent de soufre;
300,00 = 3 équivalents d'oxygène.

500,00 = 1 équivalent d'acide sulfurique.

Ce résultat est confirmé par la décomposition de l'acide sulfurique anhydre par l'action de la chaleur en deux volumes d'acide sulfureux et un volume d'oxygène.

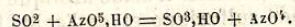
On détermine la quantité d'eau contenue dans l'acide sulfurique hydraté, en faisant chauffer un poids connu de cet acide avec un excès d'oxyde de plomb également connu. On calcine ce mélange, et la perte de poids qu'il éprouve fait connaître la quantité d'eau contenue dans l'acide hydraté.

On trouve ainsi que 642,5 d'acide monohydraté perdent exactement 112,5 d'eau, ou 18,3 pour 100, ce qui correspond à la formule SO^3, HO .

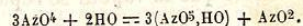
Fabrication de l'acide sulfurique. — La fabrication de l'acide sulfurique a atteint aujourd'hui un haut degré de perfection. La quantité d'acide produite avec un poids donné de soufre, dans les fabriques bien dirigées, se rapproche beaucoup dans la pratique de la quantité indiquée par la théorie. De plus, les frais de fabrication sont peu élevés lorsqu'ils se rapportent à une grande production et que les appareils ont été convenablement construits.

Pour rendre la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique facile à comprendre, nous rappellerons les réactions suivantes :

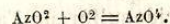
1° L'acide sulfureux et l'acide azotique se décomposent réciproquement pour former de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique :



2° L'acide hypo-azotique, mis en présence de l'eau, se change en deutoxyde d'azote et en acide azotique :

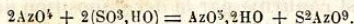


3° Le deutoxyde d'azote, en contact avec l'oxygène, se transforme en acide hypo-azotique :

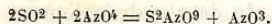


(*) Ces trois réactions fondamentales suffisent pour expliquer la formation de l'acide sulfurique et la régénération de l'acide azotique. Toutefois, nous indiquerons encore les suivantes qui offrent de l'intérêt :

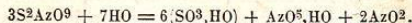
(*) 4° L'acide hypo-azotique peut aussi réagir sur l'acide sulfurique, en donnant naissance à de l'acide azotique et à de l'acide azotosulfurique :



(*) 3° L'acide azotosulfurique se produit aussi, comme on l'a vu, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypo-azotique :



(*) 6° L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau, et donne de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du deutoxyde d'azote :



La production de l'acide azotosulfurique (cristaux des chambres de plomb) ne doit se présenter que rarement dans la fabrication de l'acide sulfurique. En effet, la quantité de vapeur d'eau ou d'eau liquide est toujours beaucoup trop considérable pour qu'on puisse admettre l'existence de l'acide azotosulfurique dans les chambres où se produit l'acide sulfurique ; ce n'est que dans les tuyaux de communication qu'on rencontre l'acide azotosulfurique, lorsque l'eau qu'exige une bonne fabrication vient à manquer.

On peut rendre ce fait évident en faisant arriver dans un grand ballon dont les parois sont mouillées du deutoxyde d'azote et de l'acide sulfureux ; le deutoxyde d'azote se change au contact de l'air en acide hypo-azotique que l'eau transforme en acide azotique et en deutoxyde d'azote. L'acide azotique forme avec l'acide sulfureux de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique qui produisent de l'acide azotosulfurique ; on voit, en effet, les parois du ballon se recouvrir de cristaux blancs qui disparaissent quand on chauffe avec quelques charbons l'eau qui s'est rassemblée au fond du ballon, de sorte que la vapeur se répand dans tout l'intérieur.

La théorie de la fabrication de l'acide sulfurique peut être résumée ainsi :

C'est l'acide azotique qui transforme presque toujours l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Après avoir oxydé l'acide sulfureux, l'acide azotique se change en deutoxyde d'azote ou en acide hypo-azotique, et ce dernier acide en présence de la vapeur d'eau donne du deutoxyde d'azote et de l'acide azotique, qui peut réagir sur une nouvelle quantité d'acide sulfureux, et produire de l'acide sulfurique. Le deutoxyde d'azote, mis en contact avec l'air, régénère aussitôt de l'acide hypo-azotique.

On voit donc qu'en faisant arriver d'une manière continue de l'acide sulfureux, de l'air et de l'eau, dans un appareil conte-

nant une certaine quantité d'acide azotique, qui ne se renouvelerait pas, on pourrait former indéfiniment de l'acide sulfurique, s'il ne fallait, d'une part, tenir compte des pertes inévitables qu'entraîne toujours une opération en grand, et, de l'autre, donner un écoulement à l'azote provenant de l'air dont l'oxygène a été absorbé. Cet écoulement ne peut se faire sans que les composés oxygénés de l'azote s'échappent en partie de l'appareil.

On a commencé par fabriquer l'acide sulfurique dans des ballons de verre qui ont été remplacés ensuite par de vastes chambres de plomb, dont la capacité a été portée au delà de 3,000 mètres cubes.

On comprend l'utilité de vastes chambres de plomb pouvant contenir une grande quantité d'air. On a vu, en effet, par les formules précédentes, que l'air joue un grand rôle dans la production de l'acide sulfurique, en transformant le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique ; il est donc indispensable que la réaction chimique se produise en présence d'une masse d'air considérable.

(*) L'ancien procédé de fabrication de l'acide sulfurique consistait à introduire dans les chambres de plomb des mélanges de soufre et de nitre, qu'on faisait brûler en présence de la vapeur d'eau et de l'air ; il se formait de l'acide sulfureux, du deutoxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, et par suite de l'acide sulfurique.

(*) Dans quelques fabriques on faisait arriver dans la chambre de plomb, où le soufre était en pleine combustion, un mélange de deutoxyde d'azote et d'acide azoteux que l'on produisait en traitant l'amidon par l'acide azotique ; l'acide sulfureux était transformé en acide sulfurique aux dépens de l'air contenu dans la chambre. Mais lorsque le soufre était brûlé et que l'air était appauvri d'oxygène, on était obligé d'interrompre l'opération pour renouveler l'air et produire une nouvelle combustion ; de là des pertes nombreuses, qui accompagnent nécessairement les opérations intermittentes. Dans ce procédé, les chambres de plomb se détruisaient rapidement, parce qu'au commencement de la combustion il se produisait dans la masse de l'air une grande dilatation, et qu'à la fin l'air se raréfiait ; les feuilles de plomb se trouvaient soumises à des mouvements qui les déchiraient aux points d'attache.

Chaptal a donc introduit un perfectionnement très-important dans cette fabrication en remplaçant le *procédé intermittent* par un *procédé continu* dans lequel les chambres de plomb ne subissent plus aucune variation de pression et de température.

Dans le procédé actuellement en usage, l'acide sulfureux est

produit, en dehors des chambres de plomb, par la combustion du soufre à l'air.

L'acide azotique arrive d'une manière continue sur un appareil de grès placé dans l'intérieur des chambres, qui déverse l'acide sous forme de cascades afin de multiplier les surfaces.

La vapeur d'eau qui sert pendant la réaction, et qui détermine l'appel des gaz, est fournie par des générateurs.

L'air se renouvelle uniformément dans les chambres au moyen d'un tirage bien réglé, et apporte l'oxygène qui doit changer le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique.

La réaction des gaz se produit dans des chambres formées de feuilles de plomb fixées sur des charpentes. Ces feuilles sont soudées sans intermédiaire au moyen du *chatumcau aérhydrique*. On se sert du plomb, parce qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

Pour multiplier autant que possible les contacts des gaz réagissants, on emploie ordinairement cinq chambres de plomb. Les deux premières portent le nom de *tambours en tête*; les deux dernières sont appelées *tambours en queue*. La chambre du milieu, qui est la plus grande, peut avoir environ 1000 mètres cubes; elle porte le nom de *grande chambre*: c'est là que se rend tout l'acide sulfurique formé (1).

Voici la description détaillée de l'appareil représenté figure 64 :

A A, foyers dans lesquels on brûle le soufre; le fond de ces foyers est formé de plaques de fonte ou de tôle clouées à plats joints: ils sont surmontés de chaudières qui sont échauffées par la flamme du soufre, et qui donnent la quantité de vapeur d'eau nécessaire à la réaction. Un générateur supplémentaire B, chauffé par un foyer spécial, peut aussi fournir de la vapeur. M, première petite chambre de plomb appelée *petit tambour*; L, *deuxième tambour*. C'est dans cette chambre que l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre se trouve en présence de l'acide azotique qui tombe en cascades sur des étagères de grès K: l'acide sulfurique produit, qui contient un grand excès d'acide azotique, s'écoule dans le premier tambour; J est la grande chambre; les jets de vapeur font tourbillonner les gaz et déterminent les réactions. L'excès de gaz passe par un gros tube dans un *troisième tambour* I, et se trouve de nouveau en présence d'un jet de vapeur, pour redescendre ensuite par le gros tube dans un réservoir, où se déposent les parties condensables. Un tuyau conduit enfin les gaz dans un *quatrième tambour* H.

(1) Une grande chambre de 1000 mètres cubes suppose un appareil de 1500 mètres cubes de capacité. Un pareil système permet une combustion de 1000 kilogrammes de soufre en vingt-quatre heures, et par conséquent une production de 3000 kilogrammes d'acide sulfurique.

On doit à Gay-Lussac, dans la fabrication de l'acide sulfurique, un important perfectionnement, qui permet de tirer parti d'une grande quantité de vapeurs nitreuses qui se perdaient généralement dans les opérations anciennes, et que l'on condense maintenant dans une sixième chambre E, appelée *chambre additionnelle*.

En s'appuyant sur la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide sulfurique monohydraté, Gay-Lussac a proposé de faire passer les gaz qui sortent de la cinquième chambre sur de l'acide sulfurique divisé par un corps poreux, comme le coke. On fait tomber l'acide sulfurique d'une manière intermittente sur du coke concassé, qui n'est pas attaqué par l'acide sulfurique froid.

L'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique se fait dans la chambre E. Le gaz, épuisé de vapeurs nitreuses, sort alors par la cheminée, tandis que l'acide sulfurique nitreux, s'écoulant par le tube, se rend dans le réservoir C, remonte, au moyen d'une pression exercée par la vapeur d'eau, dans un autre réservoir N, arrive dans un vase à niveau constant, pour être dé-

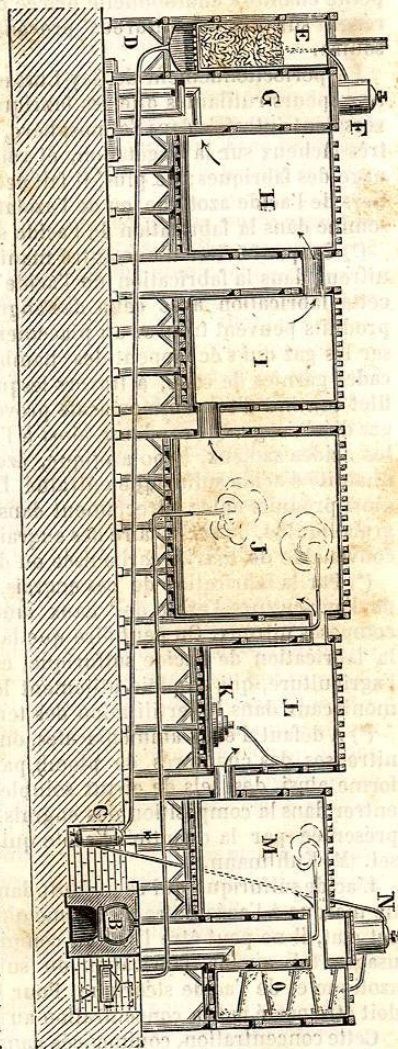


Fig. 63.

versé ensuite sur des tablettes de plomb O établies dans une petite chambre additionnelle placée en tête de l'appareil, où il réagit sur l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre.

Le perfectionnement de Gay-Lussac permet d'absorber ainsi les vapeurs rutilantes que les fabriques d'acide sulfurique déversaient autrefois dans l'atmosphère, qui produisaient des effets très-fâcheux sur la végétation, et rendaient insalubre le voisinage des fabriques; de plus, il fait économiser environ les deux tiers de l'acide azotique, ou de l'azotate de soude, que l'on consume dans la fabrication de l'acide sulfurique.

(*) On peut éviter d'une autre manière la perte des éléments nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique, en combinant cette fabrication avec celle des engrais artificiels, lorsque ces produits peuvent trouver un placement avantageux. On fait passer les gaz qui s'échappent des chambres de plomb sur des cascades garnies de coke, à travers lesquelles on laisse couler un filet continu d'eau ammoniacale provenant de la fabrication du gaz d'éclairage. On condense ainsi à l'état de sels ammoniacaux les acides azoteux, hypo-azotique, azotique, ainsi que la petite quantité d'acide sulfurique entraîné. Le mélange des divers sels ainsi produits entre directement dans la composition d'un engrais liquide, ou sert à faire des engrais solides par une addition convenable de tourbe carbonisée ou d'autres corps absorbants.

(*) Par la fabrication de ces engrais, on utilise donc au profit de l'agriculture l'azote des eaux ammoniacales et l'azote des composés nitreux. On peut dire que la dépense en azotate, dans la fabrication de l'acide sulfurique, est entièrement payée par l'agriculture, qui emploie utilement les azotates et les sels ammoniacaux dans la fertilisation des terres.

(*) A défaut d'eaux ammoniacales, on fait absorber les vapeurs nitreuses des chambres de plomb par du lait de chaux. Il se forme ainsi des sels de chaux solubles qui peuvent également entrer dans la composition des engrais. Leur action utile est représentée par la quantité d'azote qui se trouve fixé à l'état de sel. (M. Kuhlmann.)

L'acide sulfurique qui se produit dans les chambres de plomb ne marque à l'aréomètre de Baumé que 50 ou 55° au plus; dans cet état, il ne peut être livré au commerce que pour certains usages, tels que la fabrication du sulfate de soude, de l'acide azotique et de l'acide stéarique. Pour les autres applications, il doit être porté par la concentration au titre commercial de 66°.

Cette concentration, commencée dans des chaudières de plomb soutenues par des plaques de fonte, est achevée dans des vases de platine. On ne peut concentrer l'acide sulfurique dans les

vases de plomb que jusqu'à 60 ou 62°. A ce degré aréométrique, son point d'ébullition est entre 195 et 200°; et à cette température l'acide commence à attaquer le plomb.

(*) Des essais ont été faits par M. Kuhlmann pour compléter la concentration de l'acide sulfurique dans des vases de plomb, en opérant dans le vide, c'est-à-dire en adaptant au serpentin de condensation un système de pompes aspirantes. Avec une pression réduite à 5 centimètres de mercure, l'acide le plus concentré bout à 195°.

S'il était possible dans la pratique de ne pas outre-passer ce point de plus de 15 à 20°, l'opération réussirait complètement; mais cette température est difficile à maintenir, et l'expérience a démontré que, dès qu'elle s'élève à 220 ou 230°, le plomb se dissout sensiblement, et la pureté de l'acide est altérée. Ces difficultés ont conduit M. Kuhlmann à abandonner ce procédé.

Pendant que l'acide sulfurique se concentre dans une première chaudière de plomb, on lui enlève les produits nitreux qu'il retient en dissolution en l'exposant à l'action d'un courant d'acide sulfureux qu'on emprunte au four à combustion, et qu'on fait rentrer ensuite dans les chambres de plomb. La chaudière de concentration est recouverte d'une espèce de couvercle plongeant, divisé par des cloisons verticales en plusieurs compartiments dans lesquels les gaz circulent successivement en traversant le liquide.

On termine la concentration de l'acide sulfurique dans des cornues de verre recouvertes d'un lut d'argile réfractaire, ou mieux dans des vases de platine. Les vases de concentration ont la forme d'appareils distillatoires, parce que l'eau qui se volatilise est fortement acide; on l'utilise en l'introduisant dans les chambres de plomb. Le prix des cornues de platine qui contiennent 150 à 200 kilogrammes d'acide s'élève à 20,000 ou 25,000 francs; une cornue pesant 80 kilogrammes et permettant de concentrer 4,000 kilogrammes d'acide par jour, coûte plus de 80,000 francs.

Lorsque l'acide est concentré, on le soutire au moyen d'un siphon de platine, qui opère avec rapidité à l'aide de quatre branches qui sont refroidies par un courant d'eau.

L'acide se rend dans de grandes bouteilles de verre, et le plus souvent de grès, qui portent le nom de *dames-jeanne*, *bonbonnes* ou *tourilles*.

La concentration de l'acide sulfurique peut aussi s'opérer par un procédé non intermittent, qui consiste à faire pénétrer dans le vase de platine un filet continu d'acide à 60 ou 62°; un filet d'acide concentré sort par le siphon, qui est constamment amorcé et muni d'un robinet à son extrémité inférieure. Le de-

gré des eaux faibles obtenues par la condensation des vapeurs aqueuses chargées d'acide donne les indications nécessaires pour régler les robinets d'entrée et de sortie.

(*) Depuis quelques années, on obtient l'acide sulfureux nécessaire à la fabrication de l'acide sulfurique en faisant brûler des pyrites dans des fours analogues à ceux qui ont été décrits précédemment. Il faut alors chauffer par un foyer spécial les plaques de fonte sur lesquelles on projette la pyrite concassée. Il est plus avantageux d'opérer la combustion de la pyrite dans des fours particuliers, comme ceux qui ont été établis à Chessy, près de Lyon; les parois de ces fours sont d'abord amenées à une température rouge au moyen d'un combustible qui peut être le bois ou la houille; on les charge alors de pyrite concassée, et la combustion continue ensuite d'elle-même. On ajoute de nouvelles charges de pyrite de trois heures en trois heures. Pendant la mise en train des fours, les produits de la combustion sont dirigés dans une cheminée; on les fait passer ensuite dans les chambres de plomb.

Cette substitution de la pyrite au soufre donne de l'acide sulfurique à plus bas prix, mais l'acide obtenu est moins pur, car, les pyrites étant d'ordinaire arsenicales, il se forme par la calcination de l'acide arsénieux; ce corps, au contact de l'acide azotique, passe à l'état d'acide arsénique et se combine à l'acide sulfurique.

Dans beaucoup d'usines, au lieu d'employer l'acide azotique liquide, on dispose, dans les fours où brûle la pyrite, des chaudières contenant un mélange d'azotate de soude et d'acide sulfurique. Sous l'influence de la chaleur dégagée par la combustion du soufre, l'acide sulfurique, réagissant sur l'azotate de soude, donne de l'acide azotique. Cet acide en vapeur ainsi que l'acide sulfureux et l'excès d'air entraîné sont refroidis en passant à travers un tube entouré d'eau froide, ils passent ensuite dans les chambres de plomb.

(*) **Purification de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique peut contenir en dissolution du plomb qui provient des chambres de plomb, et de l'étain, si la soudure du plomb a été faite par les procédés anciens. On reconnaît la présence de ces métaux en traitant l'acide sulfurique étendu d'eau par l'acide sulfhydrique, qui forme dans ce cas un précipité noir ou brun.

Pour purifier l'acide sulfurique qui a dissous des métaux, il faut le distiller en se conformant aux précautions que nous avons indiquées en traitant de la distillation de cet acide.

L'acide sulfurique peut retenir en dissolution des composés nitreux dont on constate la présence :

1° Avec le sulfate de protoxyde de fer réduit en poudre fine, qui prend alors une coloration rose ou d'un brun rougeâtre;

2° Avec le sulfate d'indigo, qui se décolore;

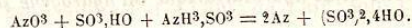
3° Avec du cuivre métallique, qui dégage des vapeurs rutilantes;

4° Avec la narcotine, qui prend une coloration d'un rouge très-intense.

La présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique nuit à plusieurs des applications de cet acide; elle empêche l'acide sulfurique d'être employé avec autant d'avantage que s'il était pur, soit pour la dissolution de l'indigo, soit pour la carbonisation de la garance.

Les composés nitreux, qui se trouvent si fréquemment en dissolution dans l'acide sulfurique, se dégagent lorsque cet acide est placé sous le récipient d'une machine pneumatique, et oxydent le cuivre des pistons.

On peut débarrasser l'acide sulfurique des composés nitreux qu'il contient en le chauffant avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. Il se forme, dans ce cas, de l'eau et de l'azote :



(Pelouze.)

Ce mode de purification est employé maintenant dans un grand nombre d'usines.

Lorsque l'acide a été fabriqué avec des pyrites, il peut retenir en dissolution de l'acide arsénique, comme l'a reconnu M. Dupasquier.

L'emploi d'un acide sulfurique arsenical présente des inconvénients très graves, soit dans les recherches de médecine légale qui se font au moyen de l'appareil de Marsh, soit dans la fabrication de l'acide acétique par la distillation du bois.

M. Dupasquier a proposé, comme moyen de purification de l'acide sulfurique arsenical, de traiter cet acide par le sulfure de baryum, qui forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic insolubles dans l'acide.

Ce procédé est employé à Lyon sur une grande échelle, et fournit un acide aussi pur que celui qui est préparé avec le soufre de Sicile.

Usages de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique a des usages très-nombreux et est employé dans presque toutes les industries chimiques. Pour donner une idée de son importance, nous dirons que la France en consomme annuellement plus de 70 millions de kilogrammes.

Son énergie et sa fixité le rendent propre à isoler la plupart des acides.

La plus grande partie de l'acide sulfurique produit est appliquée à la fabrication de la soude artificielle au moyen du sulfate de soude ; de plus, cet acide sert à la préparation de l'alun, du sulfate de fer, du chlore, du phosphore, du glucose, de l'éther sulfurique et de tous les autres éthers, des bougies stéariques, à la purification de certaines huiles, etc.

L'acide sulfurique est le réactif que l'on emploie le plus souvent dans les laboratoires de chimie.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE

ACIDE SULFHYDRIQUE. HS.

Équivalent = 212,5 ou 17.

L'acide sulfhydrique a été découvert par Scheele ; on le nomme souvent *acide hydrosulfurique* ou *hydrogène sulfuré*.

Propriétés. — Cet acide est gazeux, incolore ; son odeur fétide, qui rappelle celle des œufs pourris, constitue une des propriétés caractéristiques de l'acide sulfhydrique ; sa densité est 1,1912.

Il rougit le tournesol à la manière des acides faibles, en lui donnant une teinte d'un rouge vineux.

Cet acide se liquéfie sous une pression d'environ 17 atmosphères, à la température ordinaire, et forme un liquide incolore, très-fluide, qui réfracte fortement la lumière ; la densité de ce liquide est égale à 0,90.

(*) L'hydrogène sulfuré peut être encore liquéfié en abandonnant dans un tube fermé par les deux bouts du bisulfure d'hydrogène, qui a pour composition HS^2 : ce corps se décompose spontanément en soufre et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^2 = HS + S$. Soumis à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, l'acide sulfhydrique devient solide et forme une masse blanche, transparente, qui présente l'aspect du camphre (M. Faraday).

L'acide sulfhydrique est très-délétère. D'après les expériences de MM. Thenard et Dupuytren, un verdier meurt immédiatement dans une atmosphère qui contient 1/1500 de son volume d'acide sulfhydrique ; 1/800 fait périr un chien de moyenne taille ; 1/200 donne la mort à un cheval.

Le gaz sulfhydrique se décompose en partie par la chaleur. Il ne peut donc pas être obtenu directement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeur de soufre.

(*) Quand on fait passer de l'hydrogène et de la vapeur de soufre sur des fragments de pierre ponce chauffés à 400°, on obtient de l'acide sulfhydrique. Dans les mêmes circonstances, le sélénium en vapeur donne de l'acide sélénhydrique (M. Corenwinder).

Mis en contact avec une bougie allumée, l'acide sulfhydrique s'enflamme, brûle avec une flamme bleue, et se transforme en eau et en acide sulfureux : $HS + O^3 = HO + SO^2$.

Lorsqu'on brûle l'acide sulfhydrique dans une éprouvette étroite, il se forme toujours un dépôt de soufre sur les parois ; mais un jet d'hydrogène sulfuré qu'on enflamme à l'air libre brûle complètement avec une flamme bleue et une odeur piquante caractéristique.

L'acide sulfhydrique est peu soluble dans l'eau. Ce liquide n'en dissout qu'environ trois fois son volume à la température de 10°. La dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique se conserve longtemps sans altération à l'abri de l'air ; sous l'influence de l'oxygène, elle se trouble, et le gaz qu'elle contient se transforme en eau et en soufre qui se précipite : $HS + O = HO + S$. D'après M. Jacquelin, il se produit aussi dans cette décomposition des traces d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. On doit donc préparer la dissolution d'acide sulfhydrique avec de l'eau privée d'air et la conserver dans des flacons bien fermés.

(*) L'alcool dissout environ six fois son volume de gaz sulfhydrique.

(*) L'eau saturée de sel marin ne dissout qu'une petite quantité d'hydrogène sulfuré ; aussi pourrait-on, à défaut de mercure, se servir d'une dissolution de sel pour recueillir le gaz sulfhydrique.

Le chlore agit à la température ordinaire sur l'hydrogène sulfuré, et le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre : $Cl + HS = HCl + S$.

Cette propriété peut servir à combattre les asphyxies dues à l'absorption de l'acide sulfhydrique. Mais, dans ce cas, le chlore, qui est lui-même délétère, ne doit être employé qu'avec précaution ; on peut obtenir un faible dégagement de chlore, en arrosant du chlorure de chaux avec un peu de vinaigre.

(*) Le brome agit de la même manière sur l'acide sulfhydrique, et forme de l'acide bromhydrique, ainsi qu'un dépôt de soufre.

(*) L'iode décompose aussi l'hydrogène sulfuré, produit de